

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-255665**

(43)Date of publication of application : **05.10.1993**

(51)Int.Cl.

**C09K 11/08**

**C09K 11/56**

**H05B 33/10**

**H05B 33/14**

(21)Application number : **04-054889**

(71)Applicant : **NEC KANSAI LTD**

(22)Date of filing : **13.03.1992**

(72)Inventor : **MORI NAOYUKI  
MATSUDA MITSUHIRO  
OTANI TOMIO**

## (54) PRODUCTION OF FLUORESCENT SUBSTANCE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a fluorescent substance having high luminous efficiency, a long life, providing a luminescent light of electric field not causing release of fluorescent substance and having an extremely improved life of the luminescent light of electric field by removing parts having weak strength on the surface of fluorescent substance after burning by physical treatment, etc.

**CONSTITUTION:** Parts having weak strength at projected part existing on the surface of a fluorescent substance (primary fluorescent substance) after burning are removed by physical treatment such as plasma etching or chemical treatment such as alkali washing. The primary fluorescent substance is preferably obtained by burning a material comprising ZnS as a parent material, Cu or Ag as an activator and an element selected from halogens and Al as a coactivator in a reducing atmosphere or air so as to give 0.03-0.2wt.% Cu concentration, 15-60 $\mu$ m average particle diameter and 0.1-1m<sup>2</sup>/g specific surface area. The amount of the parts removed by the treatment is preferably 0.5-50wt.% that of the primary fluorescent substance.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255665

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/08	D	6917-4H		
11/56	C P C	6917-4H		
H 0 5 B 33/10				
33/14				

審査請求 未請求 請求項の数6(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-54889

(22)出願日 平成4年(1992)3月13日

(71)出願人 000156950

関西日本電気株式会社  
滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号

(72)発明者 森 尚之

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号関西日本  
電気株式会社内

(72)発明者 松田 光弘

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号関西日本  
電気株式会社内

(72)発明者 大谷 富美夫

滋賀県大津市晴嵐2丁目9番1号関西日本  
電気株式会社内

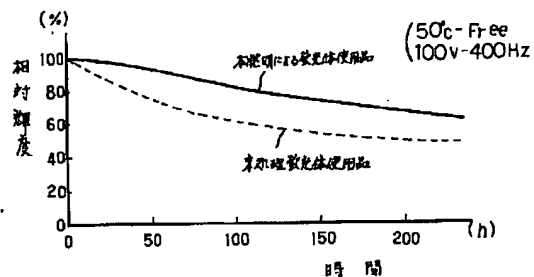
(54)【発明の名称】 蛍光体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 長寿命な蛍光体の製造方法を提供する。

【構成】 焼成後の1次蛍光体の表面に存在する凸部の強度的に弱い部分をボールミル、プラズマエッチングのような物理的処理あるいは酸、アルカリ洗浄のような化学的処理によって1次蛍光体の0.5wt%を除去する。

【効果】 本発明による表面に存在する凸部の強度的に弱い部分を除去した蛍光体を電界発光灯に用いることにより、動作中蛍光体の剥離などが防止できて安定化し、電界発光灯の寿命特性を飛躍的に改善することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】焼成後の蛍光体（１次蛍光体）の表面に存在する少なくとも凸部の強度的に弱い部分を物理的あるいは化学的処理によって除去することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 2】前記 1 次蛍光体が、ZnS を母体とし附活剤として Cu または Ag を含み、共附剤として Cl、Br 等のハロゲンおよび Al のうち少なくとも 1 元素を含むことを特徴とする請求項 1 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 3】前記 1 次蛍光体の Cu 濃度が 0.03～0.20wt%、平均粒径が 15～60μm、比表面積が 0.10～1.00m<sup>2</sup>/g であることを特徴とする請求項 2 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 4】前記の処理により除去する量が 1 次蛍光体の 0.5～50wt% であることを特徴とする請求項 3 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 5】前記物理的処理がボールミル、プラズマエッチング、プレス、超音波のいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 6】前記化学的処理が酸洗浄、アルカリ洗浄のいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電界発光灯用の蛍光体の製造方法に関し、特に電界発光灯用の焼成後の蛍光体の表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電界発光灯用の蛍光体は、ZnS などの母体に Cu などの附活剤や Cl などの共附活剤を微量添加したものを還元雰囲気あるいは空気中において高温で焼成し、その後酸エッチング、シアン洗浄等の後処理を施すことによって製造されていた。また、蛍光体の表面状態は表面積を増加して光の取出し効率を向上するための一手段として特開平 2-6589 号公報で開示されているように、表面の凹凸を形成したものが一般的である。

【0003】さらに、電界発光灯用蛍光体は発光中心が粒子全体に均一に拡散されているとともに表層には強電界が集中する導電層を必要とするため、発光中心には導電物である Cu や Ag が使われる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】表面に凹凸がある蛍光体においてはこの凹凸部に導電層が形成されているものと推定されるが、駆動時には 10<sup>4</sup> V/cm（局所的には 10<sup>6</sup> V/cm）程度の強電界が集中するため、時間経過とともに蛍光体の凸部が剥離して空隙が生じ、このため図 4 に示すように電界発光素子の並列等価抵抗が徐々に高くなり、電力が入りにくくなって輝度が減少するほか、凸部の剥離によって蛍光体の表面電界が低下して

輝度が低下する結果、図 5 の寿命特性に示すように、定電圧駆動時の寿命が短くなるという欠点があった。本発明の目的は、発光効率が高く、しかも寿命の長い蛍光体の製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は ZnS を母体とし附活剤として Cu または Ag を含み、共附剤として Cl、Br 等のハロゲンおよび Al のうち少なくとも 1 元素を含むものを還元性雰囲気あるいは空気中で焼成した 1 次蛍光体において、銅濃度が 0.03～0.20wt%、平均粒径が 15～60μm、比表面積が 0.10～1.00m<sup>2</sup>/g である 1 次蛍光体の表面に存在する少なくとも凸部の強度的に弱い部分を物理的処理（例えばボールミル、プラズマエッチング、プレス、超音波等）あるいは化学的処理（例えば、酸及びアルカリ洗浄等）によって 1 次蛍光体の 0.5～50wt% 除去し、電界発光灯の高発光効率を保ちながら寿命改善をはかることを特徴とする。

【作用】本発明による表面に存在する凸部の強度的に弱い部分を除去した蛍光体を電界発光灯に用いることにより、動作中の蛍光体の剥離などが防止できて安定化し、電界発光灯の寿命特性を飛躍的に改善することができる。

## 【0006】

【実施例】本発明における蛍光体の製造方法による寿命改善効果について説明する。

【0007】表面に凹凸が存在する蛍光体（例えば、GE Sylvania 社 #723、（株）東芝 C タイプ等）の表面凹凸部には強電界が印加されるように Cu、S 等の導電層が多く存在している。これらの蛍光体に交流電界が印加されると、凸部の導電層に強電界が集中することにより蛍光体に拡散された発光中心が励起され、発光する。しかし、特にこの微小な凸部に強電界が集中することにより、導電層のマイグレーションが生じたり、強度的に弱い部分が剥離して空隙が生じるため、並列等価抵抗が経過時間とともに増加し電力が入りにくくなるほか、凸部の剥離によって蛍光体に電界がかかりにくくなり、電界発光灯の輝度が低下していく。

【0008】そこで、あらかじめ蛍光体表面の凸部の強度的に弱い部分を物理的あるいは化学的処理によって取り除くことにより、駆動による導電層のマイグレーションや強度的に弱い部分の剥離を抑制でき、並列等価抵抗変化を低減することができ、効率を低下させることなく電界発光灯の寿命を大幅に改善することができる。ここで、除去された量が 1 次蛍光体に対し 0.5～50wt% であれば効果があることを確認している。

【0009】また、本発明による製造方法によって効果がある 1 次蛍光体の条件としては、附活剤である Cu 濃度が 0.05～0.20wt%、平均粒径が 15～60μm、比表面積が 0.10～1.00m<sup>2</sup>/g である。

すなわち、附活剤であるCu濃度が高いほどCu、S等の導電層が多く形成されており、蛍光体の粒径、比表面積が大きいかほど表面の凹凸部が多いと考えられるため、Cu濃度が高く、粒径及び比表面積が大きいかほど寿命改善の効果があるが、Cu濃度が0.20wt%以上、平均粒径が60μm以上、比表面積が1.00m<sup>2</sup>/g以上の蛍光体を製造することは技術的に非常に困難である。

【0010】本発明の蛍光体製造方法の第一実施例について説明する。

【0011】本実施例は物理的処理方法の一例で、まず、容積2リットルのアルミナボールミルに表面に凸部が存在する1次蛍光体（例えば、GTE Sylvania社 #723タイプ）を500g、φ10アルミナボールを2kg同時に投入し、48hrミリングした。ボールミルによって1次蛍光体表面の強度的に弱い凸部が除去された後、#400の篩をかけることにより剥離した凸部と本体を分離し、篩上の本体を採取して本発明による蛍光体を得る。採取した蛍光体は492gであった。得られた蛍光体を顕微鏡で観察すると、表面の凸部の一部が除去

されていることがわかった。  
【0012】次に、図1に示すように、かかる電界発光灯用蛍光体4aをシアノエチルセルロース等の高誘電率を有する有機バインダ中に溶剤とともに分散しインク状にしたものを、背面電極2の上に反射絶縁層3を設けたシート上に塗布して発光層4とし、透明電極5を貼り合わせ、上下から外皮フィルム6、7で封止することによって電界発光灯1を得る。

【0013】かかる電界発光灯1は、後述のように未処理の1次蛍光体を発光層に用いた電界発光灯に比べ、約2倍の寿命特性を示した。

【0014】次に、本発明の蛍光体製造方法の第二実施例について説明する。

【0015】本実施例は化学的処理方法の一例で、まず、6Nの塩酸500cc中に150gの表面に凸部が存在する1次蛍光体（例えば、GTE Sylvania社 #723タイプ）を投入し、80℃で2hrエッチング処理を行う。塩酸により1次蛍光体表面が溶解され、凸部が除去される。エッチングされた蛍光体を純水で水洗し、100℃で12hr乾燥することによって本発明の蛍光体

が得られる。得られた蛍光体は80gであった。得られた蛍光体を顕微鏡で観察すると、凸部のほとんどは除去されており、凸部のない表面層も除去されていることがわかった。  
【0016】かかる電界発光灯用蛍光体4aをシアノエチルセルロース等の高誘電率を有する有機バインダ中に溶剤とともに分散しインク状にしたものを、背面電極2の上に反射絶縁層3を設けたシート上に塗布し、透明電極5を張り合わせ、外皮フィルム6、7で封止することによって同様に電界発光灯1を得る。

【0017】かかる電界発光灯は、未処理の1次蛍光体を発光層に用いた電界発光灯に比べて、ボールミルと同様、約2倍の寿命特性を示した。ただし、この蛍光体の場合は前記物理的処理方法と比べて初輝度の絶対値は若干低下した。

【0018】本発明の蛍光体4aを用いた電界発光灯1の諸特性について説明する。この電界発光灯1の寿命特性と並列等価抵抗の経時変化をそれぞれ図2及び図3に示す。図中実線は処理品、点線は未処理品の特性を示す。図で明らかなように、本発明による蛍光体を用いた電界発光灯は、未処理の1次蛍光体を用いた電界発光灯に比べて並列等価抵抗の経時変化が少なく、寿命特性（例えば、輝度半減期）も約2倍改善することができる。本特性はCu濃度が0.05wt%、平均粒径が15μm、比表面積が0.10m<sup>2</sup>/gであったが、蛍光体の粒径、比表面積が大きいかほど表面の凹凸部が多く、Cu濃度が高いほど表面にCu、S等の導電層が多く存在するため、粒径及び比表面積が大きいかほど寿命が改善される。

【0019】なお、上記実施例では物理的処理としてボールミルを説明したが、凸部を除去できる方法であれば、プラズマエッチング、プレス、超音波などでもよい。また、化学的処理として酸洗浄を説明したが同様にアルカリ洗浄等、他の方法でもよい。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば焼成後の1次蛍光体の少なくとも表面に存在する凸部の強度的に弱い部分を化学的あるいは物理的処理によって除去することにより、このような処理をした蛍光体を用いた電界発光灯の寿命を大幅に改善することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る蛍光体を使用した電界発光灯の要部拡大断面図。

【図2】 本発明に係る蛍光体を使用した電界発光灯の寿命特性図。

【図3】 本発明に係る蛍光体を使用した電界発光灯の並列等価抵抗の経時変化を示す図。

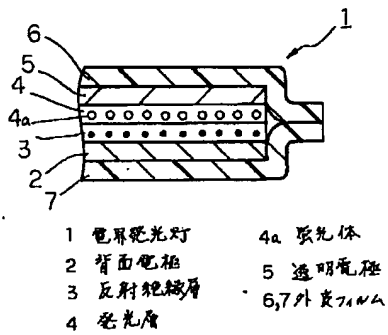
【図4】 従来の蛍光体を使用した電界発光灯の並列等価抵抗の経時変化を示す図。

【図5】 従来の蛍光体を使用した電界発光灯の寿命特性図。

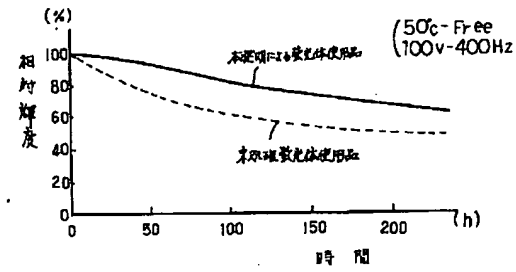
【符号の説明】

- 1 電界発光灯
- 2 背面電極
- 3 反射絶縁層
- 4 発光層
- 4a 蛍光体
- 5 透明電極
- 6, 7 外皮フィルム

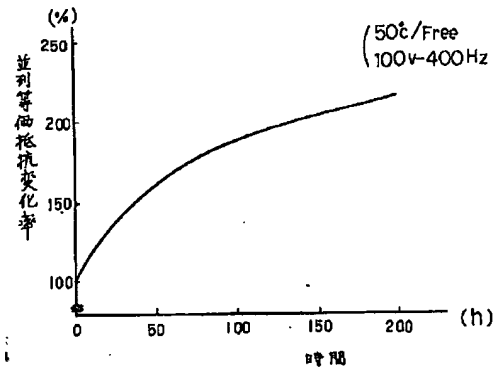
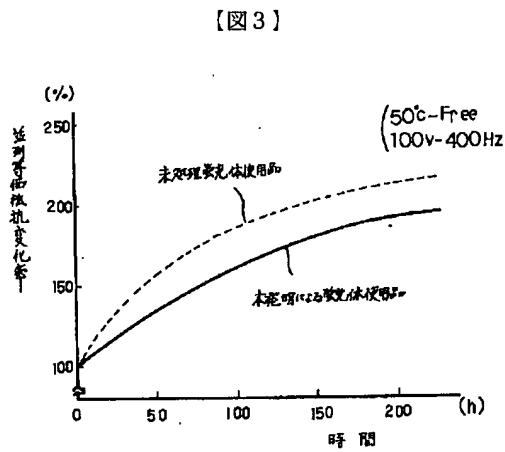
【図1】



【図2】



【図4】



【図5】

